

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-255873

⑪ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)12月17日
C 09 J 3/14		7102-4J	
C 08 F 299/00		8118-4J	
C 09 J 7/02	1 0 1	6770-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤

⑯ 特 願 昭59-112071

⑰ 出 願 昭59(1984)5月31日

⑱ 発 明 者 太 田 共 久 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 土 橋 明 彦 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑳ 発 明 者 上 原 寿 茂 下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦

明 細 書

1. 発明の名称

表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和二重結合を分子内に有する放射線硬化型架状オリゴマ100重量部に対し、連鎖移動剤0.2～2.0重量部および高分子量のゴム状重合体(分子量300,000以上)0.1～5重量部を配合してなることを特徴とする表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属板等の被着体によく貼り付き、運搬あるいは折り、曲げなどの加工を行なうに適した耐久性を与える表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤に関するものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来、表面保護フィルムは、ステンレス板、アルミニウム板等の金属板、塗装金属板、樹脂板、ガラス等の表面保護のために用いられるも

のであるが、基本的に必要な特性は、これらの被着体に貼り付き、運搬、加工後に剥離する際、粘着剤が転着しないことである。ところが、貼り付け後、長時間を費してから加工する場合、あるいは多段階にわたる加工行程の場合、最終段階まで表面保護フィルムが被着体へ密着していないとフィルムが重なり被着体上に打痕を致す。すなわち、粘着フィルムは、さまざまな条件によって周辺より自然に剥離してくる欠点(以下この現象を“浮き”と称す。)を持っている。

このために、一般に用いられる粘着剤は、比較的高分子重、高粘度の重合体を粘着性を失わない程度に架橋させ、融解力を高めたものが用いられている。

一方、前記重合体は天然ゴム、合成ゴム等であるため、造作の際、有機溶剤中における溶融の状態として、基材上に塗布しなければならない。しかしながら、近年の公害、安全、省資源、省エネルギーの見地から、無溶剤化が注目されて

いる。無溶剤化対策として、特に散状オリゴマを利用した放射線硬化型粘着剤が脚光をあびている。

そこで、本発明者らは、先に特開昭57-10667号に示すように散状オリゴマを適度に架橋し、粘着力を高めるためにオリゴマ中の不飽和二重結合量を調節しつつ、連鎖移動剤を添加することにより、粘着力とともに接着性を有する放射線硬化剤について提案した。

ところが、前述のように表面保護フィルムの場合、貼り付け後、加工行程まで長時間を要したり、2段階以上の行程などの条件下では、最終段階までに欠点である浮きを発生しやすい状況であった。

その浮きは、粘着テープ類の粘着力の剥離速度依存性の本質から、加工変形したときの基材フィルムの残留応力によって部分的に剥離するものと考えられる。

そこで、本発明者らは、その欠点を改良すべく、鋭意検討を重ねた結果、散状オリゴマに連

鎖移動剤と同時に高分子量のゴム状重合体を少量添加することにより、その目的を達成しうることを見い出した。

〔発明の目的〕

すなわち本発明の目的は優れた接着性と粘着力を持ち、浮きの発生のない経時変化の少ない表面保護フィルム用の放射線硬化型粘着剤を提供せんとするものである。

〔発明の開示〕

しかし本発明は不飽和二重結合を分子内に有する放射線硬化型散状オリゴマ100重量部に対し、連鎖移動剤0.2～20重量部および高分子量のゴム状重合体(分子量300,000以上)0.1～5重量部を配合してなることを特徴とする表面保護フィルム用放射線硬化型粘着剤をその要旨とする。

本発明粘着剤においては、連鎖移動剤を添加することが必要であるが、この連鎖移動剤としては、ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、2-エチルヘキシルメルカプタン、エチ

レングリコールジチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(β-チオプロピオネート)などのチオール化合物、ジフェニルジスルフィドなどの二硫化物、あるいは四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化合物が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。これらの連鎖移動剤は、放射線硬化時の過剰に架橋するのを抑制するため添加される。その目的のためには、その添加量を0.2～20重量部好ましくは、2～15重量部の範囲で選択する必要がある。この量が0.2重量部未満では、架橋抑制の効果が不十分であるし、20重量部を超えると硬化不十分で、粘着力不足で接着特性に悪影響を与える。

他方、本発明に用いられる必須成分としての高分子量のゴム状重合体とは、アクリル酸エステル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエ

ンゴム系、クロロブレン系、エチレン-酢酸ビニル系などがあり、オリゴマとの相容性を考慮して選択される。その分子量は、高速液体クロマトグラフなどの測定法により、300,000以上である。

これらのゴム状重合体の添加量は0.1～5重量部の範囲で選ばれる。特に0.5～2重量部程度が好ましい。0.1重量部未満では、効果が不十分であるし、5重量部を超えると、増粘して、無溶剤下で塗工することが困難となる。

次に分子内に不飽和二重結合を有する放射線硬化型散状オリゴマとしては、主鎖がアクリル酸アルキルエステルあるいはメタクリル酸アルキルエステルを低重合度で共重合したオリゴマをはじめ、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレートなどの不飽和二重結合を1分子あたり1個以上を末端あるいは側鎖にもつアクリル系オリゴマ、さらにポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリイソブレン等の反応性

のプレポリマである。また、そのオリゴマは粉末で無溶剤であって溶剤を使用しても少量である。さらにその分子量としては約1,000～54,000の範囲である。

なお、本発明において、特に好ましい結果が得られるのは、反応性の高い、アクリル系の二重結合を付与したオリゴマである。

また、さらにこの放射線硬化型粉末オリゴマにモノマを加えるなり、更に必要に応じて粘着付与剤、軟化剤、酸化防止剤、充填剤、顔料等を混入する場合がある。

本発明でいう放射線とは、活性エネルギーで、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、中性子線、加速電子線のような電離性放射線並びに紫外線という。また場合によっては硬化促進剤を含有されることもできるが照射する場合、特に注意を要する点は照射雰囲気である。つまり、発生したラジカルが、空気中の酸素によって阻害されるので、場合によっては、窒素などの不活性ガスで置換するが、皮膜上をフィルム等で被覆しても良い。

窒素雰囲気下（酸素濃度500ppm）で4 Mradの線量の電子線を照射することにより、重合、網状化させた。得られた表面保護用粘着フィルムの特性試験結果を表1に示す。

#### 実施例2

アクリル酸エチル10部、アクリル酸ブチル75部、メタクリル酸グリシジル15部を共重合し、アクリル酸を85部付加させ実施例1と同様にアクリル系の放射線硬化型粉末オリゴマを合成した。そのオリゴマ100部に、四氯化炭素10部、さらにアクリルゴム（帝国化学産業製、テイサンゴム77）1部を混合して、放射線硬化型粘着剤を作成した。そして、同様に電子線照射して、ポリエチレンの表面保護用粘着フィルムを作成した。

その試験結果を表1に示す。

#### 比較例1

実施例1の粘着剤の中で連鎖移動剤であるエチレングリコールジチオグリコレート10部のみを除いた配合の粘着剤で、同様に粘着フ

ィルムを作成した。結果を表1に示す。

#### 実施例1

アクリル酸ブチル80部、メタクリル酸グリシジル20部を触媒の存在下で塊状重合を行ない、無溶剤のアクリル系共重合体を合成した。次いで、アクリル酸8部を付加反応させ、側鎖に不飽和二重結合を持ったアクリル系の放射線硬化型粉末オリゴマ（粘度： $5 \times 10^4$  CPS（25℃））を合成した。そのオリゴマ100部に、連鎖移動剤として、エチレングリコールジチオグリコレート10部、さらにアクリルゴム（東亜ペイント製、商品名：トアアクリロンPS-220）を2部添加して、放射線硬化型粘着剤を作成した。その無溶剤粘着剤を片面コロナ処理した60μmのポリエチレンフィルムに厚さ5μmになるように塗布した。続いて、リニアフィラメント型の電子線照射装置（Energy Science Inc. 製：商品名エレクトロカーテン）で、加速電圧175kV、ビーム電流5mAを用い、

ィルムを作成した。結果を表1に示す。

#### 比較例2

実施例1の粘着剤の中でアクリルゴム2部のみを除いた粘着フィルムを作成した。結果を表1に示す。

#### 比較例3

アクリルゴム（東亜ペイント製トアアクリロンPS-220）100部と熱架橋剤コロネートL（日本ポリウレタン製、多官能イソシアネート）5部からなる粘着剤を20%トルエン溶液とし、実施例1と同様に60μmのポリエチレンフィルムに固形分で5μm塗布し、90℃5分加熱乾燥して粘着フィルムを得た。結果を表1に示す。

以下余白

## 〔発明の効果〕

表1に示す結果から明らかなように本発明によれば、放射線硬化型液体オリゴマに連鎖移動剤と高分子量のゴム状重合体からなる無溶剤粘着剤は、放射線硬化し、優れた接着性と破壊力を持ち、貼り付け後、高温下、あるいは絞りなどの加工後も浮くこともなく、さらに接着力の経時変化も少なく表面保護用として優れた効果を奏するものである。

代理人弁理士 若 林 邦 彦



表1 表面保護用粘着フィルムの試験結果

項 目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
初期接着力 <sup>1)</sup> (g/25mm)	120	105	50	120	120
接着力の <sup>2)</sup> 経時変化	105	110	105	105	250
加熱試験 <sup>3)</sup>	○	○	U <sub>3</sub>	U <sub>3</sub>	○
エリクセン <sup>4)</sup> 絞り試験	○	○	U <sub>3</sub>	U <sub>2</sub>	○

- 1) JIS-C-2107に準じて測定。(被着体:SUS430BA板)  
 2) 65℃の熱乾プレスで10kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で24時間処理して、  
 接着力の増加率を測定。  
 3) 80℃24時間放置しカラー鋼板(表面粗さ5μ)の貼り付き  
 状態を観察。  
 (      ○      U<sub>1</sub>      U<sub>2</sub>      U<sub>3</sub> )  
 ( 付きなし   付き小      中      大 )  
 4) 粘着フィルムを貼付けたSUS3042B板をJISB7777  
 に準じて8mmエリクセン絞りを行ない、室温放置1日後の付  
 きの状態を観察。  
 (評価:3)と同じ)

PAT-NO: JP360255873A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60255873 A  
TITLE: RADIATION-CURABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE  
FOR SURFACE PROTECTIVE FILM  
PUBN-DATE: December 17, 1985

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
OTA, TOMOHISA  
DOBASHI, AKIHIKO  
UEHARA, TOSHISHIGE

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
HITACHI CHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP59112071

APPL-DATE: May 31, 1984

INT-CL (IPC): C09J003/14, C08F299/00 , C09J007/02

US-CL-CURRENT: 522/120

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled adhesive which has excellent adhesion and cohesive force, does not cause lifting and little changes with time, by blending a chain transfer agent and a high-molecular rubbery polymer with a radiation- curable liquid oligomer.

CONSTITUTION: 0.2~20pts.wt. chain transfer agent and 0.1~5pts.wt. high-molecular rubbery polymer having an MW of 300,000 or above are blended with 100pts. wt. radiation-curable liquid oligomer contg. unsaturated double

bonds. Examples of the chain transfer agents are thiol compds. such as butyl mercaptan and ethylene glycol dithioglycolate; disulfides such as diphenyl disulfide; and halides such as carbon tetrachloride. Examples of the rubbery polymers are acrylate copolymers, chloroprene polymer and ethylene/vinyl acetate copolymer.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio